

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

10/519218

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Dezember 2003 (31.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2004/000947 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09B 33/153

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/005520

(22) Internationales Anmeldedatum:

27. Mai 2003 (27.05.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102 27 527.0

20. Juni 2002 (20.06.2002)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50,
65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHUPP, Olaf
[DE/DE]; Königsteiner Strasse 56, 65929 Frankfurt am
Main (DE). GRIMM, Felix, W. [DE/DE]; Schillerstrasse6, 65719 Hofheim (DE). OPRAVIL, Manfred [DE/DE];
Am Rollgraben 10, 61184 Karben (DE). WEBER,
Joachim [DE/DE]; Johannesallee 13, 65929 Frankfurt am
Main (DE).(74) Anwälte: HÜTTER, Klaus usw.; Clariant Service GmbH,
Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843
Sulzbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

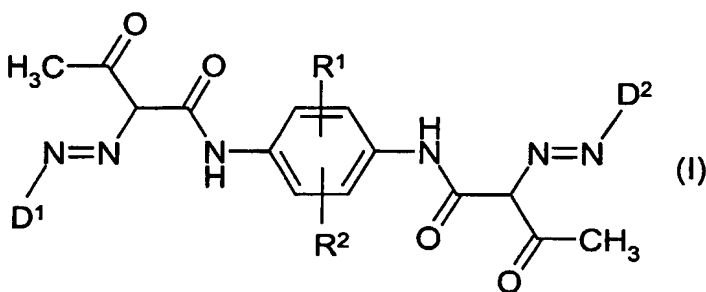
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING DISAZO PIGMENTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DISAZOPIGMENTEN



(I)

(57) Abstract: The invention relates to a
method for the production of disazo pigments
of general formula (I) or a mixture of said
disazo pigments by means of azocoupling,
wherein R¹ and R² are the same or different
and represent hydrogen C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄
alkoxy, C₁-C₅-alkoxycarbonyl, nitro, cyano,
halogen, phenoxy or trifluoromethyl;
D¹ and D² are the same or different and
represent an aromatic heterocycle from the
group of benzimidazole, benzimidazolone,
benzimidazolthione, benzoxazole,
benzoxazolone, benzothiazolone, indazole,phthalimide, naphthalimide, benzotriazole, chinoline, benzodiazines, phenmorpholine, phenmorpholinone, benzo[c,d]indolone,
benzimidazo[1,2-a]pyrimidone, carbazole and indole. The invention is characterised in that the coupling product resulting from the
azocoupling is subjected to a finish in an organic solvent with an alkaline pH value or in an aqueous organic solvent with a neutral
or alkaline pH value.(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Disazopigmenten der allgemeinen Formel
(I) oder einem Gemisch besagter Disazopigmente durch Azokupplung, worin R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasser-
stoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄ Alkoxy, C₁-C₅-Alkoxycarbonyl, Nitro, Cyano, Halogen, Phenoxy oder Trifluormethyl bedeuten; D¹ und
D² gleich oder verschieden sind und einen aromatischen Heterocyclus aus der Gruppe Benzimidazol, Benzimidazolone, Benzimida-
zolithion, Benzoxazol, Benzoxazolone, Benzothiazolon, Indazol, Phthalimid, Naphthalimid, Benzotriazol, Chinolin, Benzodiazine,
Phenmorpholin, Phenmorpholinon, Benzo[c,d]indolon, Benzimidazo[1,2-a]pyrimidon, Carbazol and Indol bedeuten; dadurch ge-
kennzeichnet, dass das bei der Azokupplung anfallende Kupplungsprodukt einem Finish in organischem Lösemittel bei alkalischem
pH oder in wässrig-organischem Lösemittel bei neutralem oder alkalischem pH unterworfen wird.

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von Disazopigmenten

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Disazopigmenten mit heterocyclischen Basen als Diazokomponente.

Manche Disazopigmente fallen bei ihrer Synthese als so feinteilige Präpigmente an, dass sie beim Trocknen zu kornharten und grobkörnigen Pulvern sintern, die
10 sich nicht mehr befriedigend dispergieren lassen. Um sie in eine anwendungstechnisch brauchbare Form zu bringen, müssen die feinen Teilchen durch einen Finish einem Kristallwachstumsprozess unterworfen werden.

- Die DE-A-24 51 097 offenbart Disazopigmente mit heterocyclischen Basen als
15 Diazokomponente und ein Verfahren zur Herstellung dieser Disazopigmente.

Die DE-A-23 29 781 offenbart Disazopigmente mit Aminobenzoxazindionen als Diazokomponente. Pigmente dieser Klasse haben geringe Farbstärken.

- 20 Die DE-A-42 25 295 offenbart Disazopigmente mit Aminophenyl-benzothiazol als Diazokomponente. Pigmente dieser Klasse haben eine mangelhafte Lichteinheit.

- Die DE-A-42 29 207 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Disazopigmenten dadurch gekennzeichnet, dass ein Tensid mit einem Trübungspunkt eingesetzt
25 wird. Die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Pigmente ist auf den Einsatz in Druckfarben beschränkt.

- Bei der Verwendung von Pigmenten zum Färben von hochmolekularen organischen Materialien werden hohe Anforderungen an die
30 anwendungstechnischen Eigenschaften der Pigmente gestellt, wie hohe Farbstärke, gute Licht- und Wetterechtheit, im Falle vom Einsatz in Lacksystemen einwandfreie Überlackiererechtheiten, hoher Glanz, niedrige Viskosität der hochpigmentierten Lackkonzentrate (millbase) und der einsatzbereiten Lacke, und

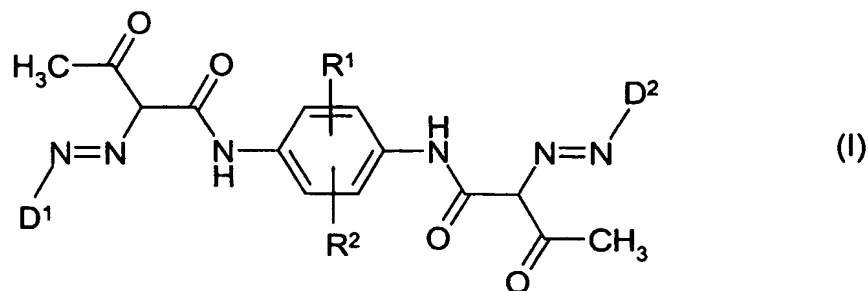
insbesondere im Falle von Metalllackierungen hohe Transparenz und brillante Farbtöne. Im Falle der Einfärbung von Kunststoffen wird neben der Coloristik und den Echtheitseigenschaften wie Ausblutechtheit besonders eine gute Dispergierbarkeit verlangt. In Drucksystemen sind u.a. hohe Farbstärken und Glanz entscheidend. Die Pigmente sollen möglichst universell einsetzbar sein.

Die nach den bekannten Verfahren hergestellten Disazopigmente mit heterocyclischen Basen als Diazokomponente genügen teils den heutigen Anforderungen nicht, teils ist ihre universelle Einsetzbarkeit nicht gegeben.

Es bestand ein Verbesserungsbedarf und daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Disazopigmenten mit heterocyclischen Basen zu finden, das Pigmente zur Verfügung stellt, die den heutigen Anforderungen genügen, und deren Einsatz nicht auf ein einziges Anwendungsgebiet beschränkt ist.

Es wurde gefunden, dass die Aufgabe überraschenderweise durch einen Finish in wässrig-organischem Lösemittel bei neutralem oder alkalischem pH, oder in organischem Lösemittel bei alkalischem pH, gelöst wird.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Disazopigmenten der allgemeinen Formel (I)

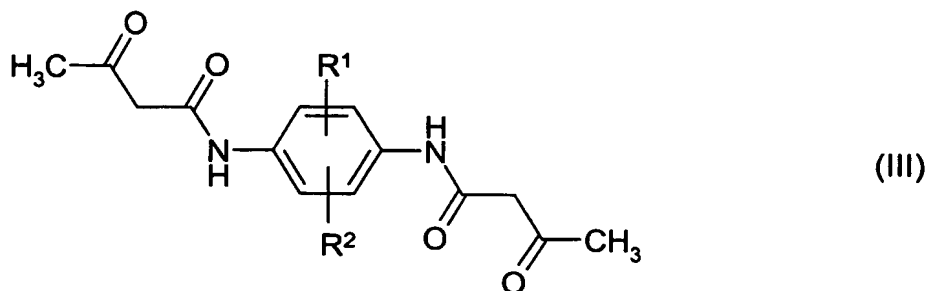


oder einem Gemisch besagter Disazopigmente durch Azokupplung, worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_5 -Alkoxycarbonyl, Nitro, Cyano, Halogen, Phenoxy oder Trifluormethyl bedeuten;

- 5 D¹ und D² gleich oder verschieden sind und einen aromatischen Heterocyclus aus der Gruppe Benzimidazol, Benzimidazolon, Benzimidazolthion, Benzoxazol, Benzoxazolon, Benzothiazolon, Indazol, Phthalimid, Naphthalimid, Benzotriazol, Chinolin, Benzodiazine, Phenmorpholin, Phenmorpholinon, Benzo[c,d]indolon, Benzimidazo[1,2-a]pyrimidon, Carbazol und Indol, wobei die besagten Heterocyclen unsubstituiert oder durch 1, 2, 3 oder 4 gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Acetamido, Carbomethoxyamino, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro, Phenyl, Phenoxy oder Trifluormethyl substituiert sind, wobei der Phenylrest durch Chlor, Methyl oder Methoxy substituiert sein kann; und wobei der besagte Heterocyclus direkt oder über eine Phenylengruppe mit der Azogruppe in Formel (I) verbunden ist;
- 10
- 15 dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Azokupplung anfallende Kupplungsprodukt einem Finish in organischem Lösemittel bei alkalischem pH, oder in wässrig-organischem Lösemittel bei neutralem oder alkalischem pH, unterworfen wird.
- 20 Bevorzugt sind R¹ und R² gleich oder verschieden und bedeuten Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Trifluormethyl.
- 25 Bevorzugte aromatische Heterocyclen sind solche aus der Gruppe Benzimidazolon, Phthalimid, Naphthalimid und Benzodiazine, wie Chinazolin, Chinazolinon, Chinazolindion, Phthalazin, Phthalazinon, Phthalazindion, Chinoxalin, Chinoxalinon und Chinoxalindion.
- 30 Bevorzugt sind die Heterocyclen D¹ und D² unsubstituiert oder substituiert durch 1, 2 oder 3 gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Phenyl oder Trifluormethyl.
- Die allgemeine Formel (I) ist als idealisierte Formel zu verstehen und umfasst auch die entsprechenden tautomeren Verbindungen sowie die möglichen

Konfigurationsisomeren jeder tautomeren Form. So können auch in den Ringen von D¹ und D² beispielsweise -NH-CO-Gruppierungen in verschiedenen tautomeren Formen vorliegen. Die Disazopigmente der allgemeinen Formel (I) liegen normalerweise in der Hydrazonform vor. Die allgemeine Formel (I) umfasst deshalb vor allem auch die Bishydrazonform.

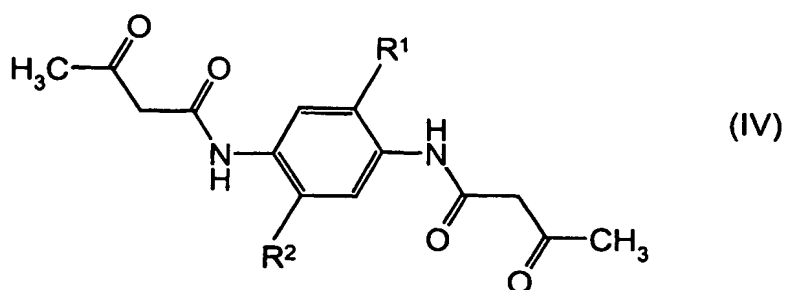
Das Kupplungsprodukt wird durch Azokupplung von einem oder mehreren diazotierten Aminen der Formel D-NH₂, worin D die oben genannte Bedeutung D¹ oder D² hat, zweckmäßigerweise mit 0,45 Mol bis 0,55 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 0,53 Mol, pro Mol der insgesamt umzusetzenden Diazoniumsalze, einer oder mehrerer Kupplungskomponenten der allgemeinen Formel (III)



worin R¹ und R² die oben genannte Bedeutung haben, hergestellt.

Bevorzugt werden Kupplungsprodukte eingesetzt, die durch Kupplung nur eines diazotierten Amins der Formel D-NH₂ hergestellt wurden, so dass Pigmente der allgemeinen Formel (I) erhalten werden, in der D¹ und D² die gleiche Bedeutung haben.

Insbesondere werden Kupplungsprodukte eingesetzt, die durch Kupplung nur eines diazotierten Amins der Formel D-NH₂ mit nur einer Kupplungskomponente der allgemeinen Formel (IV) hergestellt wurden,



worin

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor oder Trifluormethyl bedeuten,

- 5 so dass Pigmente der allgemeinen Formel (I) erhalten werden, in der D^1 und D^2 die gleiche Bedeutung haben.

Beispiele für Amine der Formel D-NH₂ sind heterocyclische Amine aus der Gruppe Benzimidazol, Benzimidazolon, Benzimidazolthion, Benzoxazol, Benzoxazolon, 10 Benzothiazolon, Indazol, Phthalimid, Naphthalimid, Benzotriazol, Chinolin, Benzodiazine, wie Chinazolin, Chinazolinon, Chinazolindion, Phthalazin, Phthalazinon, Phthalazindion, Chinoxalin, Chinoxalinon und Chinoxalindion, Phenmorpholin, Phenmorpholinon, Benzo[c,d]indolon, Benzimidazo[1,2-a]pyrimidon, Carbazol und Indol, wobei die Heterocyclen unsubstituiert oder durch 15 die oben angeführten Reste substituiert sein können, beispielsweise 4-Amino-6-chlorbenzimidazol, 4-Amino-6-chlor-2-methylbenzimidazol, 5-Amino-2-acetamidobenzimidazol, 5-Amino-2-carbomethoxyaminobenzimidazol, 5-Aminobenzimidazol-2-on, das in 6-Stellung durch Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Nitro, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl substituiert sein kann; 20 5-Aminobenzimidazol-2-on, das in 7-Stellung durch Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Nitro, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl substituiert sein kann; 5-Amino-1-methylbenzimidazol-2-on, 5-Amino-1-p-chlorphenylbenzimidazol-2-on, 5-Amino-1-p-methoxyphenylbenzimidazol-2-on, 5-Amino-1-ethylbenzimidazol-2-on, 5-Amino-3-methylbenzimidazol-2-on, 5-Amino-4,6-dichlorbenzimidazol-2-on, 25 5-Amino-4,6,7-trichlorbenzimidazol-2-on, 6-Amino-4-chlor-5-nitrobenzimidazol-2-on, 7-Amino-5-chlor-1-methylbenzimidazol-2-on, 5-Amino-6-methylbenzimidazol-2-thion; 5-Amino-7-chlorbenzoxazol-2-on, 6-Amino-5-chlorbenzoxazol-2-on; 6-Amino-benzothiazol-2-on; 3-Amino-6-chlorindazol, 5-Aminoindazol,

6-Aminoindazol, 5-Aminophthalimid, 3-Amino-1,8-naphthalimid, 5-Amino-2-(2-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 6-Amino-2-hydroxy-4-methyl-chinolin, das zusätzlich durch 5-Methyl, 7-Chlor, 7-Methyl, 7-Ethoxy, 8-Methyl oder 8-Methoxy substituiert sein kann, besonders 6-Amino-5-chlor-4,8-dimethyl-2-hydroxychinolin, 6-Amino-8-chlor-4,5-dimethyl-2-hydroxychinolin, 6-Amino-5,8-dimethoxy-4-methyl-2-hydroxychinolin, 6-Amino-5-chlor-4-methyl-8-methoxy-2-hydroxychinolin, 6-Amino-4,5,8-trimethyl-2-hydroxychinolin und 6-Amino-5,8-dimethyl-2-hydroxychinolin; 7-Aminochinolin, 7-Amino-2-hydroxychinolin, 7-Amino-2-hydroxy-4-methylchinolin, das zusätzlich durch 6-Nitro, 6-Methoxy, 6-Isopropoxy, 6-Butoxy, 6-Methyl oder 6-Chlor, 5-Chlor oder 5-Methyl substituiert sein kann, insbesondere 7-Amino-2-hydroxy-4-methylchinolin und 7-Amino-2-hydroxy-4-methyl-6-methoxychinolin; 6-Amino-2-methyl-chinazolin-4-on, 6-Amino-7-chlor-2-methyl-chinazolin-4-on, 6-Amino-2(4'-methoxyphenyl)-chinazolin-4-on, 2-(4'-Amino-3'-chlorphenyl)-chinazolin-4-on; 6-Amino-8-chlorphenmorpholin-3-on; 7-Amino-6-methylphenmorpholin-3-on; 6-Amino-chinazolin-2,4-dion, 6-Amino-3-methylchinazolin-2,4-dion, 6-Amino-7-nitrochinazolin-2,4-dion, 6-Amino-7-chlor-chinazolin-2,4-dion, 6-Amino-8-nitrochinazolin-2,4-dion, 7-Amino-chinazolin-2,4-dion und 7-Amino-6-nitrochinazolin-2,4-dion; 6-Amino-phthalazin-1,4-dion; 6-Amino-chinoxalin-2,3-dion, das gegebenenfalls in 7-Stellung durch Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Nitro, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl substituiert ist, insbesondere 6-Amino-5,7-dichlorchinoxalin-2,3-dion und 6-Amino-5,7,8-trichlorchinoxalin-2,3-dion, 7-Amino-5-chlorchinoxalin-2,3-dion und 8-Amino-6-chlor-1-methylchinoxalin-2,3-dion; 3-Aminocarbazol, 3-Amino-N-ethyl-carbazol, sowie Aminobenzo[c,d]indol-2-on, 7- und 8-Amino-4-methyl-benzimidazo[1,2-a]-pyrimid-2-on.

25

Besonders bevorzugte Beispiele für Amine der Formel D-NH₂ sind

5-Aminobenzimidazol-2-on, das in 6-Stellung zusätzlich durch Methyl, Methoxy, Chlor, Nitro oder Trifluormethyl und in 1- und/oder 3-Stellung zusätzlich durch Methyl oder Ethyl substituiert sein kann; 6-Aminochinoxalin-2,3-dion, das in 7-Stellung zusätzlich durch Methyl, Methoxy, Chlor, Nitro oder Trifluormethyl und an 1- und/oder 4-Stellung zusätzlich durch Methyl oder Ethyl substituiert sein kann, 6-Aminochinazolin-2,4-dion, das in 7-Stellung zusätzlich durch Methyl,

30

Methoxy, Chlor, Nitro oder Trifluormethyl und in 1- und/oder 3-Stellung zusätzlich durch Methyl oder Ethyl substituiert sein kann.

Beispiele für Kupplungskomponenten sind 1,4-Bis(acetoacetyl-amino)benzol,
5 2-Fluor-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Chlor-1,4-bis(acetoacetyl-amino)-
benzol, 2-Brom-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Trifluormethyl-1,4-
bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Cyano-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol,
2-Methyl-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Methoxy-1,4-
bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Ethoxy-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol,
10 2-Phenoxy-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Nitro-1,4-bis(acetoacetyl-amino)-
benzol, 2,5-Dichlor-1,4-bis(acetoacetyl-amino)-benzol, 2,5-Dimethyl-1,4-
bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2,5-Dimethoxy-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol,
2,5-Diethoxy-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Ethoxy-5-methoxy-1,4-
bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Chlor-5-methyl-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol,
15 2-Chlor-5-methoxy-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Chlor-5-ethoxy-1,4-
bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Methyl-5-methoxy-1,4-bis(acetoacetyl-amino)-
benzol und 2-Methyl-5-ethoxy-1,4-bis(acetoacetyl-amino)-benzol.

Besonders bevorzugte Kupplungskomponenten sind 1,4-Bis(acetoacetyl-amino)-
20 benzol, 2-Methyl-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2,5-Dimethyl-1,4-
bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Chlor-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol,
2,5-Dichlor-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Chlor-5-methyl-1,4-
bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Trifluormethyl-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol
und 2-Methoxy-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol.

25

Das Kupplungsprodukt kann nach einer der üblichen Methoden hergestellt werden, beispielsweise in wässrigem Medium mittels einer Azokupplungsreaktion, indem

- a) das Diazoniumsalz zur Kupplungskomponente (direkte Kupplung) oder
- 30 b) die Kupplungskomponente zum Diazoniumsalz (indirekte Kupplung) gegeben wird, oder
- c) es können auch das Diazoniumsalz und die Kupplungskomponente mittels

einer Mischdüse, eines Mikroreaktors oder eines Mikrojetreaktors durch gleichzeitiges, kontinuierliches Einspeisen miteinander vermischt werden.

5 Dabei kann sowohl das Diazoniumsalz als auch die Kupplungskomponente gelöst oder als Suspension eingesetzt werden, im Falle der indirekten Kupplung ist auch die Zugabe der Kupplungskomponente in fester Form üblich.

Bevorzugt wird die Kupplungskomponente als frisch gefällte Suspension zum als Lösung oder Suspension vorliegenden Diazoniumsalz zugegeben.

10 Es kann vorteilhaft sein, die Kupplung in Gegenwart gebräuchlicher, die Kupplung fördernder Mittel durchzuführen, wie beispielsweise langkettige Aminoxide und Phosphinoxide. Durch die Wahl der geeigneten Kupplungsmethode und –parameter und gegebenenfalls durch den Zusatz eines die Kupplung fördernden Mittels kann der Umsatz zum gewünschten Disazokupplungsprodukt optimiert und das Entstehen von Monokupplungsprodukten minimiert werden.

15 Auch Kupplungen in wässrig-organischen oder rein organischen Lösemittel können zur Herstellung der Kupplungsprodukte zum Einsatz kommen.

Die bei der Azokupplung wesentlichen Verfahrensparameter wie beispielsweise Zeit, Temperatur, pH-Wert, Einsatz von Puffern, Lösemitteln oder Tensiden sind aus der Literatur dem Fachmann bekannt. Übliche pH-Werte sind 2 bis 10. Übliche
20 Temperaturen sind 0 bis 75°C.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Kupplungsprodukt kann sowohl in Form eines Presskuchens, vorzugsweise eines wässrig-feuchten Presskuchens, als auch in getrocknetem Zustand, beispielsweise als Granulat oder Pulver, eingesetzt werden.

25

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird der Finish des Kupplungsprodukts vorzugsweise in einer Suspension durchgeführt, die 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 17,5 Gew.-%, des Kupplungsprodukts, bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension, enthält. Größere Mengen

30 Lösemittel können verwendet werden, dies kann jedoch unwirtschaftlich werden. Bei kleineren Mengen Lösemittel kann die Rührbarkeit des Gemisches beeinträchtigt sein.

Als organische Lösemittel für den Finish kommen Alkohole mit 1 bis 20, besonders 1 bis 10 C-Atomen, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Butanole, wie n-Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol, Pentanole, wie n-Pentanol, 2-Methyl-2-butanol, Hexanole, wie 2-Methyl-2-pentanol, 3-Methyl-3-pentanol, 2-Methyl-2-hexanol, 3-Ethyl-3-pentanol, Octanole, wie 2,4,4-Trimethyl-2-pentanol, Cyclohexanol; oder Glykole, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, oder Glycerin; Polyglykole, wie Polyethylen- oder Polypropylenglykole; Ether, wie Methylisobutylether, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan oder Dioxan; Glykoether, wie Monoalkylether des Ethylen- oder Propylenglykols oder Diethylenglykol-monoalkylether, wobei Alkyl für Methyl, Ethyl, Propyl, und Butyl stehen kann, Butylglykole oder Methoxybutanol; Polyethylenglykolmonomethylether, insbesondere solche mit einer mittleren molaren Masse von 350 bis 550 g/mol, und Polyethylenglykoldimethylether, insbesondere solche mit einer mittleren molaren Masse von 250 bis 500 g/mol; Ketone, wie Aceton, Diethylketon, Methylisobutylketon, Methylethylketon oder Cyclohexanon; aliphatische Säureamide, wie Formamid, Dimethylformamid, N-Methylacetamid oder N,N-Dimethylacetamid; Harnstoffderivate, wie Tetramethylharnstoff; oder cyclische Carbonsäureamide, wie N-Methylpyrrolidon, Valero- oder Caprolactam; Ester, wie Carbonsäure-C₁-C₆-alkylester, wie Ameisensäurebutylester, Essigsäureethylester oder Propionsäurepropylester; oder Carbonsäure-C₁-C₆-glykolester; oder Glykoetheracetate, wie 1-Methoxy-2-propylacetat; oder Phthalsäure- oder Benzosäure-C₁-C₆-alkylester, wie Benzoessäureethylester; cyclische Ester, wie Caprolacton; Nitrile, wie Acetonitril oder Benzonitril; aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Benzol; oder durch Alkyl, Alkoxy, Nitro oder Halogen substituiertes Benzol, wie Toluol, Xylole, Ethylbenzol, Anisol, Nitrobenzol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol oder Brombenzol; oder andere substituierte Aromaten, wie Benzoessäure oder Phenol; aromatische Heterocyclen, wie Pyridin, Morpholin, Picolin oder Chinolin; sowie Hexamethylphosphorsäuretriamid, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon; Sulfone und Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan; sowie Mischungen dieser Lösemittel in Betracht. Bei der Auswahl ist zu beachten, dass das Lösemittel bei den gewählten Bedingungen stabil ist.

Im Falle eines wässrig-organischen Lösemittels sind zweckmäßigerweise mindestens 2,5 Gew.-%, bevorzugt mindestens 5 Gew.-%, insbesondere mindestens 7,5 Gew.-%, der flüssigen Phase organisches Lösemittel.

Besonders bevorzugte Lösemittel sind C₁-C₆-Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol, Isobutanol und tert.-Butanol und tert.-Amylalkohol, oder Butylglykol, Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder Dimethylsulfoxid.

Bevorzugt ist ein wässrig-organisches Lösemittel mit 2,5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 90 Gew.-%, insbesondere 7,5 bis 75 Gew.-%, organisches

Lösemittel, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Phase.

Im erfindungsgemäßen Verfahren bewirkt das Einstellen eines alkalischen pH einen Wechsel der tautomeren Form des Kupplungsprodukts, es kann jedoch je nach Menge an Base und je nach Art der flüssigen Phase auch eine ein- oder sogar mehrfache Deprotonierung des Kupplungsprodukts mit Salzbildung stattfinden. Beides wird im allgemeinen durch einen Farbumschlag sichtbar.

Um einen alkalischen pH einzustellen, werden als Basen Alkalihydroxide, ggf. in Form ihrer wässrigen Lösungen, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, oder Alkalialkoholate, wobei Alkali insbesondere Natrium oder Kalium bedeutet, und das Alkoholat sich bevorzugt von C₁-C₆-Alkoholen ableitet, wie beispielsweise Natrium- oder Kalium-methanolat, -ethanolat, -isopropylat, -tert.-butylat und -tert.-amylat, verwendet. Dabei können die Alkalialkoholate auch in situ hergestellt werden, indem der entsprechende Alkohol mit dem Alkalimetall, Alkalihydrid oder Alkalamid umgesetzt wird.

Die eingesetzte Menge der Base kann in weiten Bereichen schwanken. Der Wechsel der tautomeren Form findet im allgemeinen bei pH > = 9, bevorzugt größer 9,5, insbesondere größer 10,5, ganz besonders größer 11,0 statt, und entsprechend muss die Menge der Base gewählt werden. Zur Salzbildung kann die Base auch in größeren Mengen eingesetzt werden, beispielsweise 0,5 bis 20 Mol, bevorzugt 0,5 bis 15 Mol, insbesondere 0,5 bis 10 Mol, bezogen auf 1 Mol des Pigments. Auch ist ein Finish bei noch höheren Basenkonzentrationen

möglich, beispielsweise in bis zu 20 gew.-%iger, bevorzugt bis zu 15 gew.-%iger Base, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Phase.

- 5 Bevorzugt wird ein wässrig-organisches Medium bei neutralem oder alkalischem pH gewählt.

- Der Finish im erfindungsgemäßen Verfahren wird bevorzugt bei einer Temperatur von 0 bis 250°C, besonders 15 bis 200°C, insbesondere 50 bis 190°C, für eine Zeit von 5 Minuten bis 96 Stunden, besonders 5 Minuten bis 48 Stunden,
10 insbesondere 5 Minuten bis 24 Stunden, gegebenenfalls unter erhöhtem Druck durchgeführt.

- Wenn der Finish bei alkalischem pH durchgeführt wird, ist es zweckmäßig, vor der Isolation des Pigments den pH durch Zugabe von Säure wieder zu erniedrigen. Als
15 Säuren kommen organische Säuren, wie z.B. aliphatische oder aromatische Carbon- oder Sulfonsäuren, in Betracht, wie beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Hexansäure, Oxalsäure, Citronensäure, Benzoessäure, Phenyllessigsäure, Benzolsulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure, und anorganische Säuren, wie z.B. Salzsäure, Schwefelsäure oder
20 Phosphorsäure, in Betracht.

Bevorzugt wird bis zum Erreichen eines sauren pH neutralisiert, es reicht jedoch prinzipiell, den durch Zugabe der Base eingetretenen Wechsel der tautomeren Form oder Deprotonierung wieder rückgängig zu machen.

- 25 Die Pigmente werden in üblicher Weise durch Filtration isoliert. Vor der Isolierung des Pigments kann ein gegebenenfalls eingesetztes Lösemittel destillativ, gegebenenfalls unter reduziertem Druck, oder auch durch Wasserdampfdestillation entfernt werden.

- Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmente können als
30 vorzugsweise wässrige Presskuchen zum Einsatz kommen, in der Regel handelt es sich jedoch um feste Systeme von rieselfähiger, pulverförmiger Beschaffenheit oder um Granulate.

Zur Verbesserung der coloristischen Eigenschaften und zur Erzielung bestimmter anwendungstechnischer Effekte können Hilfsmittel wie beispielsweise Tenside, pigmentäre und nichtpigmentäre Dispergiermittel, Füllstoffe, Stellmittel, Harze, Wachse, Entschäumer, Antistaubmittel, Extender, Farbmittel zum Nuancieren, Konservierungsmittel, Trocknungsverzögerungsmittel, Additive zur Steuerung der Rheologie, Netzmittel, Antioxidantien, wie z.B. Flammenschutzmittel oder deflagrationshemmende Mittel, UV-Absorber, Lichtstabilisatoren, oder eine Kombination davon eingesetzt werden.

Die Zugabe von Hilfsmitteln kann zu einem beliebigen Zeitpunkt vor, während oder nach dem Finish oder einer Mahlung oder auch nach der Isolierung erfolgen, auf einmal oder in mehreren Portionen.

Die Gesamtmenge der zugegebenen Hilfsmittel kann 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Pigment, betragen.

Als Tenside kommen anionische oder anionaktive, kationische oder kationaktive und nichtionische Substanzen oder Mischungen dieser Mittel in Betracht.

Als anionaktive Substanzen kommen beispielsweise Fettsäuretauride, Fettsäure-N-methyltauride, Fettsäureisethionate, Alkylphenylsulfonate,

Alkylnaphthalinsulfonate, Alkylphenolpolyglykoethersulfate,

Fettalkoholpolyglykoethersulfate, Fettsäureamid-polyglykoethersulfate,

Alkylsulfosuccinamate, Alkenylbernsteinsäurehalbester,

Fettalkoholpolyglykoethersulfosuccinate, Alkansulfonate, Fettsäureglutamate,

Alkylsulfosuccinate, Fettsäuresarkoside; Fettsäuren, beispielsweise Palmitin-,

Stearin- und Ölsäure; Seifen, beispielsweise Alkalisalze von Fettsäuren,

Naphthensäuren und Harzsäuren, beispielsweise Abietinsäure, alkalilösliche

Harze, beispielsweise kolophoniummodifizierte Maleinatharze und

Kondensationsprodukte auf Basis von Cyanurchlorid, Taurin,

N,N'-Diethylaminopropylamin und p-Phenylendiamin in Betracht. Besonders

bevorzugt sind Harzseifen, d.h. Alkalisalze von Harzsäuren.

Als kationaktive Substanzen kommen beispielsweise quaternäre Ammoniumsalze, Fettaminoxalkylate, oxalkylierte Polyamine, Fettaminpolyglykoether, Fettamine, von Fettaminen oder Fettalkoholen abgeleitete Di- und Polyamine und deren

Oxalkylate, von Fettsäuren abgeleitete Imidazoline, und Salze dieser kationenaktiven Substanzen, wie beispielsweise Acetate, in Betracht.

Als nichtionogene Substanzen kommen beispielsweise Aminoxide, Fettalkoholpolyglykoether, Fettsäurepolyglykolester, Betaine, wie Fettsäureamid-
5 N-propyl-betaine, Phosphorsäureester von aliphatischen und aromatischen Alkoholen, Fettalkoholen oder Fettalkoholpolyglykoethern, Fettsäureamidethoxylate, Fettalkohol-alkylenoxid-Addukte und Alkylphenolpolyglykoether in Betracht.

- 10 Mit nichtpigmentären Dispergiermitteln sind Substanzen gemeint, die strukturell nicht durch chemische Modifikation von organischen Pigmente abgeleitet sind. Sie werden als Dispergiermittel entweder bereits bei der Herstellung von Pigmenten, oft aber auch bei der Einarbeitung der Pigmente in die zu färbenden Anwendungsmedien, beispielsweise bei der Herstellung von Lacken oder
15 Druckfarben durch Dispergierung der Pigmente in den entsprechenden Bindemitteln, zugegeben. Es können polymere Substanzen, beispielsweise Polyolefine, Polyester, Polyether, Polyamide, Polyimine, Polyacrylate, Polyisocyanate, Block-Copolymere daraus, Copolymere aus den entsprechenden Monomeren oder Polymere einer Klasse, die mit wenigen Monomeren einer
20 anderen Klasse modifiziert sind. Diese polymeren Substanzen tragen polare Ankergruppen wie beispielsweise Hydroxy-, Amino-, Imino- und Ammoniumgruppen, Carbonsäure- und Carboxylatgruppen, Sulfonsäure- und Sulfonatgruppen oder Phosphonsäure- und Phosphonatgruppen, und können auch mit aromatischen, nicht pigmentären Substanzen modifiziert sein.
- 25 Nichtpigmentäre Dispergiermittel können des weiteren auch chemisch mit funktionellen Gruppen modifizierte aromatische, nicht von organischen Pigmenten abgeleitete Substanzen sein. Derartige nichtpigmentäre Dispergiermittel sind dem Fachmann bekannt und zum Teil im Handel erhältlich (z.B. Solsperse®, Avecia; Disperbyk®, Byk, Efka®, Efka). Es sollen im Folgenden stellvertretend einige Typen
30 genannt werden, zum Einsatz können jedoch prinzipiell beliebige andere, beschriebene Substanzen kommen, beispielsweise Kondensationsprodukte aus Isocyanaten und Alkoholen, Di- oder Polyolen, Aminoalkoholen oder Di- oder Polyaminen, Polymere aus Hydroxycarbonsäuren, Copolymere aus

Olefinenmonomeren oder Vinylmonomeren und ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren Estern, urethanhaltige Polymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren, urethanmodifizierte Polyester, Kondensationsprodukte auf Basis von Cyanurhalogeniden, Nitroxylverbindungen enthaltende Polymere, Polyesteramide, modifizierte Polyamide, modifizierte Acrylpolymere, Kammdispersgiermittel aus Polyestern und Acrylpolymeren, Phosphorsäureester, von Triazin abgeleitete Polymere, modifizierte Polyether, oder von aromatischen, nichtpigmentären Substanzen abgeleitete Dispersgiermittel. Dabei werden diese Grundstrukturen vielfach weiter modifiziert, beispielsweise durch chemische Umsetzung mit weiteren, funktionelle Gruppen tragenden Substanzen oder durch Salzbildung.

Mit pigmentären Dispersgiermitteln sind Pigmentdispersgatoren gemeint, die sich von einem organischen Pigment als Grundkörper ableiten und durch chemische Modifizierung dieses Grundkörpers hergestellt werden, beispielsweise saccharinhaltige Pigmentdispersgatoren, piperidylhaltige Pigmentdispersgatoren, von Naphthalin oder Perylen abgeleitete Pigmentdispersgatoren, Pigmentdispersgatoren mit funktionellen Gruppen, die über eine Methylengruppe mit dem Pigmentgrundkörper verknüpft sind, mit Polymeren chemisch modifizierte Pigmentgrundkörper, Sulfosäure-, Sulfonamid- oder Sulfosäureestergruppen haltige Pigmentdispersgatoren, Ether- oder Thioethergruppen haltige Pigmentdispersgatoren, oder Carbonsäure-, Carbonsäureester- oder Carbonamidgruppen haltige Pigmentdispersgatoren.

Es war überraschend, dass der erfindungsgemäße Finish die Herstellung von dispergierbaren Disazopigmenten erlaubt, die ohne diesen Finish nach einer Trocknung bislang nicht oder nur schwer dispergierbar waren. Für die Herstellung der Disazopigmente ist im erfindungsgemäßen Verfahren der Einsatz von Hilfsmitteln nicht zwingend erforderlich.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen Disazopigmente ist nicht auf ein Anwendungsgebiet beschränkt. Sie zeichnen sich beim Färben von hochmolekularen organischen Materialien durch hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften aus, insbesondere durch eine sehr gute Dispersgierbarkeit, gute Rheologie, hohe Farbstärke, einwandfreie Ausblut- und

Überlackierechtheiten sowie sehr gute Licht- und Wetterechtheit. Es können je nach Bedarf deckende oder transparente Pigmente hergestellt und der Farbton kann variiert werden.

- 5 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmente lassen sich zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft einsetzen, beispielsweise von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben oder elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, sowie von Tinten und Druckfarben.
- 10 Hochmolekulare organische Materialien, die mit den genannten Pigmenten pigmentiert werden können, sind beispielsweise Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat oder Cellulosebutyrat, natürliche Harze oder Kunstharze, wie Polymerisationsharze oder Kondensationsharze,
- 15 beispielsweise Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melaminformaldehydharze, Alkydharze, Acrylharze, Phenoplaste, Polycarbonate, Polyolefine, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylnitril, Polyacrylsäureester, Polyamide, Polyurethane oder Polyester, Gummi, Casein, Silikon und Silikonharze, einzeln oder in Mischungen.
- 20 Dabei spielt es keine Rolle, ob die erwähnten hochmolekularen organischen Verbindungen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Lacken, Anstrichstoffen oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemäß erhaltenen Pigmente als Blend oder in Form von Präparationen oder Dispersionen
- 25 zu benutzen. Bezogen auf das zu pigmentierende, hochmolekulare organische Material setzt man die erfindungsgemäßen Pigmente in einer Menge von 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, ein.

- Die erfindungsgemäß hergestellten Pigmente sind auch geeignet als Farbmittel in
- 30 elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie beispielsweise Ein- oder Zweikomponentenpulvertönern (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner.

Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im Nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

Des weiteren sind die erfindungsgemäß hergestellten Pigmente geeignet als Farbmittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.

Außerdem sind die erfindungsgemäßen Pigmente als Farbmittel in Ink-Jet Tinten auf wässriger und nichtwässriger Basis sowie in solchen Tinten, die nach dem hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet.

Ink-Jet-Tinten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, (trocken gerechnet) einer oder mehrerer der erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen.

Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und ggf. einer zusätzlichen hydrotropen Substanz (Grenzflächenvermittler).

Mikroemulsionstinten enthalten im allgemeinen 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, einer oder mehrerer der erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen, 5 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 94,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindung.

- 5 "Solvent based" Ink-Jet-Tinten enthalten vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer erfindungsgemäß hergestellter Verbindungen, 85 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindungen.

- 10 Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60°C und ca. 140°C liegt. Hot-Melt Ink-Jet-Tinten bestehen z.B. im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs und 1 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen. Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen
- 15 Polymers (als "Farbstofflöser"), 0 bis 5 Gew.-% Dispergierhilfsmittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B. Kristallisation der Wachse) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans enthalten sein. Typische Zusatzstoffe und Hilfsmittel sind z.B. in US-PS 5,560,760 beschrieben.

- 20 Weiterhin sind die erfindungsgemäß hergestellten Pigmente auch als Farbmittel für Farbfilter sowohl für die additive wie subtraktive Farberzeugung, sowie für elektronische Tinten („electronic inks“) geeignet.

- 25 Zur Beurteilung der Eigenschaften der Pigmente auf dem Kunststoffgebiet wurde aus der Vielzahl der bekannten Kunststoffe Weichpolyvinylchlorid (PVC) ausgewählt.

Zur Beurteilung der Eigenschaften der Pigmente auf dem Drucksektor wurde aus der Vielzahl der bekannten Drucksysteme ein Tiefdrucksystem auf

- 30 Nitrocellulosebasis (NC) ausgewählt.

Zur Beurteilung der Eigenschaften der Pigmente auf dem Lacksektor wurden aus der Vielzahl der bekannten Lacke ein Alkyd-Melaminharz-Lack (AM) auf Basis eines mittelöligen Alkydharzes und eines butanolveretherten Melaminharzes, ein

High-Solid-Acrylharzeinbrennlack auf Basis einer nichtwässrigen Dispersion (HS) sowie ein wässriger Lack auf Polyurethanbasis (PUR) ausgewählt.

Die Bestimmung der Farbstärke und des Farbtons erfolgte nach DIN 55986.

- 5 Die Rheologie des Mahlguts nach der Dispergierung (millbase-Rheologie) wurde visuell anhand der folgenden fünfstufigen Skala bewertet.

5 dünnflüssig

4 flüssig

3 dickflüssig

- 10 2 leicht gestockt

1 gestockt

Die Bestimmung der Überlackiererechtheit erfolgte nach DIN 53221. Die Bestimmung der Viskosität erfolgte nach dem Verdünnen des Mahlguts auf die

15 Pigmentendkonzentration mit dem Viskospatel nach Rossmann, Typ 301 der Firma Erichsen. Glanzmessungen erfolgten an Folienaufgüssen unter einem Winkel von 20° nach DIN 67530 (ASTMD 523) mit dem "multigloss"-Glanzmeßgerät der Firma Byk-Mallinckrodt.

- 20 In den nachfolgenden Beispielen bedeuten Teile jeweils Gewichtsteile und Prozente jeweils Gewichtsprozente.

Beispiel 1

- 25 a) Diazoniumsalzlösung

35,5 Teile 6-Amino-1H,3H-chinazolin-2,4-dion werden in 200 Volumenteilen Eisessig zum Sieden erhitzt und 60 Volumenteile 31 %ige Salzsäure zugetropft. Nach Zugabe von 800 Teilen Wasser wird bei 0 bis 5°C durch Zugabe von 26 Volumenteilen 40 %iger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach 90 min Rühren

30 wird mit Wasser auf 2,5 Liter aufgefüllt. Nach Klärfiltration wird überschüssiges Nitrit mit Amidosulfonsäure zerstört.

- b) Lösung der Kupplungskomponente

31,7 Teile 2-Chlor-1,4-bis(acetoacetylamino)benzol werden in 250 Teilen Wasser und 150 Teilen Eis durch Zugabe von 24 Volumenteilen 33 %iger Natronlauge gelöst.

5 c) Kupplung

193,6 Teile 33 %iger Natronlauge, 100 Teile Wasser und 160 Teile Eis werden vorgelegt und mit Eisessig wird pH 7 bis 7,5 eingestellt. Die Diazoniumsalzlösung wird zugegeben, mit Eis wird eine Temperatur von 7 bis 10°C eingestellt. In 15 min wird die Lösung der Kupplungskomponente zulaufen gelassen, dann wird

10 innerhalb von 4,5 Stunden unter Rühren bis auf eine Temperatur von 98°C erhitzt. Bei 80°C wird filtriert und der Presskuchen mit Wasser gewaschen. Es werden 507 Teile Presskuchen mit einem Feststoffgehalt von 13,5 % erhalten.

d) Finish

15 147,8 Teile Presskuchen gemäß Beispiel 1c) werden in 62,2 Teilen Wasser und 190 Teilen N-Methylpyrrolidon angerührt. Bei 60°C wird mit 7,2 Teilen 33 %iger Natronlauge pH 12,3 eingestellt. Dabei wird der Farbton der Suspension ab ca. pH 9,0 dunkler und schlägt im Bereich von pH 10,5 von gelb nach orange um. Die Suspension wird 5 Stunden unter Rückfluss gerührt, dann wird mit 31 %iger

20 Salzsäure pH 1,5 gestellt. Der Farbton schlägt um nach grünstichig-gelb. Es wird filtriert, mit 50 %igem wässrigen N-Methylpyrrolidon, dann mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 16,4 Teile Pigment, das im AM-Lack transparente Färbungen mit gelbem Farbton liefert.

25 Beispiel 2

a) Diazoniumsalzlösung

29,8 Teile 5-Aminobenzimidazol werden in 60 Volumenteilen 31 %iger Salzsäure und 500 Teilen Wasser bei 50°C angerührt. Nach Abkühlen auf 5 bis

30 10°C wird durch Zugabe von 26 Volumenteilen 40 %iger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach 1 Stunde Rühren wird mit Wasser auf 2,5 Liter Volumen aufgefüllt und nach Klärfiltration überschüssiges Nitrit mit Amidosulfonsäure zerstört.

b) Lösung der Kupplungskomponente

27,6 Teile 1,4-Bis(acetoacetylamino)benzol werden in 400 Teilen Wasser durch Zugabe von 30 Volumenteilen 33 %iger Natronlauge gelöst. Nach Zugabe von 160 Teilen Eis wird durch Zugabe von 40 Volumenteilen 50 %iger Essigsäure gefällt.

c) Kupplung

193,6 Teile 33 %iger Natronlauge, 100 Teile Wasser und 160 Teile Eis werden vorgelegt und mit Eisessig wird pH 7 bis 7,5 eingestellt. Die Diazoniumsalzlösung wird zugegeben, mit Eis wird eine Temperatur von 7 bis 10°C eingestellt. In 35 min wird die Suspension der Kupplungskomponente zulaufen gelassen, dann wird innerhalb von 7 Stunden unter Rühren auf eine Temperatur von 98°C erhitzt. Bei 80°C wird filtriert und der Presskuchen mit Wasser gewaschen. Es werden 324 Teile Presskuchen mit einem Feststoffgehalt von 19 % erhalten.

d) Finish

105,5 Teile Presskuchen gemäß Beispiel 2c) werden in 104,5 Teilen Wasser und 190 Teilen N-Methylpyrrolidon angerührt. Bei 60 bis 65°C wird mit 6,7 Teilen 33 %iger Natronlauge pH 12,4 gestellt, dabei schlägt der Farbton der Suspension um von gelb nach orange. Nach 5 stündigem Rühren unter Rückfluss wird mit 31 %iger Salzsäure pH 1,5 eingestellt, der Farbton schlägt dabei nach rotstichig gelb um. Es wird filtriert, mit 50 %igem N-Methylpyrrolidon, dann mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 11 Teile Pigment, das im AM-Lack orange, deckende und farbstarke Lackierungen liefert. Die Überlackierbarkeit ist einwandfrei. Im NC-Druck werden farbstarke und glänzende Drucke erhalten.

Vergleichsbeispiel 1

Der Chromophor aus Beispiel 2 wurde gemäß DE 24 51 097 Beispiel 64 hergestellt.

Vergleich Beispiel 2d) gegen Vergleichsbeispiel 1

Die Lackierungen im AM-Lack des Pigments gemäß Beispiel 2d) sind verglichen mit denen des Vergleichsbeispiels 1 wesentlich farbstärker, deckender und röter. Die Rheologie wird mit 3 bewertet, die Viskosität beträgt 3,4 sec, der Glanz eines gezogenen Lacks hat einen Wert von 78 und der Glanz eines gegossenen Lacks hat einen Wert von 80. Im Falle des Vergleichsbeispiels 1 wird die Rheologie mit 1 bewertet, die Viskosität ist nicht messbar (zu stark eingedickt), die Lackierungen sind so matt, dass ein Glanz weder gezogen noch gegossen messbar ist.

10 Beispiel 3

a) Diazoniumsalzlösung: gemäß Beispiel 2a)

b) Lösung der Kupplungskomponente: gemäß Beispiel 1b)

c) Kupplung

193,6 Teile 33 %iger Natronlauge, 100 Teile Wasser und 160 Teile Eis werden vorgelegt und mit Eisessig wird pH 7 bis 7,5 eingestellt. Die Diazoniumsalzlösung wird zugegeben, mit Eis wird eine Temperatur von 7 bis 10°C eingestellt. In 15 min wird die Lösung der Kupplungskomponente zulaufen gelassen, dann wird innerhalb von 3,5 Stunden unter Rühren auf eine Temperatur von 98°C erhitzt. Bei 80°C wird filtriert und der Presskuchen mit Wasser gewaschen. Es werden 735 Teile Presskuchen mit einem Feststoffgehalt von 8,4 % erhalten.

d) Finish alkalisch

238 Teile Presskuchen gemäß Beispiel 3c) werden in 218 Teilen N-Methylpyrrolidon angerührt. Bei 60°C wird mit 4,4 Teilen 33 %iger Natronlauge pH 12,4 eingestellt, dabei wird der Farbton der Suspension ab pH 10 merklich dunkler. Nach 5 stündigem Rühren unter Rückfluss wird mit 31 %iger Salzsäure pH 1,5 eingestellt, der Farbton wird wieder hell und orange. Es wird filtriert, mit 50%igem N-Methylpyrrolidon, dann mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 19,3 Teile Pigment, das im AM-Lack orange, deckende, und farbstarke Lackierungen liefert.

e) Finish neutral

238,1 Teile Presskuchen gemäß Beispiel 3c) werden in 71,9 Teilen Wasser und 290 Teilen N-Methylpyrrolidon suspendiert und 5 Stunden bei 150°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, mit 50 %igem N-Methylpyrrolidon und dann mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 15,6 Teile Pigment, das im AM-Lack orange, deckende, und farbstarke Lackierungen liefert.

Vergleichsbeispiel 2

Der Chromophor aus Beispiel 3 wurde gemäß DE 24 51 097 Beispiel 1 hergestellt, indem als Base 5-Aminobenzimidazol und als Kupplungskomponente 2-Chlor-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol eingesetzt wurden.

Vergleich Beispiel 3d) gegen Vergleichsbeispiel 2

Die Lackierungen im AM-Lack des Pigments gemäß Beispiel 3d) sind verglichen mit denen des Vergleichsbeispiels 2 bedeutend farbstärker und röter. Die Viskosität beträgt 3,6 sec, der Glanz gezogen hat einen Wert von 70 und der Glanz gegossen hat einen Wert von 72. Im Falle des Vergleichsbeispiels 2 beträgt die Viskosität 9,0 sec, der Glanz gezogen hat einen Wert von lediglich 32 und gegossen ist der Lack so matt, dass ein Glanz nicht mehr messbar ist.

Vergleich Beispiel 3e) gegen Vergleichsbeispiel 2

Die Lackierungen im AM-Lack des Pigments gemäß Beispiel 3e) sind verglichen mit denen des Vergleichsbeispiels 2 bedeutend farbstärker und röter und merklich deckender. Die Viskosität beträgt 5,8 sec, der Glanz gezogen hat einen Wert von 71 und der Glanz gegossen hat einen Wert von 19. Im Falle des Vergleichsbeispiels 2 beträgt die Viskosität 9,0 sec, der Glanz gezogen hat einen Wert von lediglich 32 und gegossen ist der Lack so matt, dass ein Glanz nicht mehr messbar ist.

Beispiel 4

a) Diazoniumsalzlösung: gemäß Beispiel 1a)

b) Lösung der Kupplungskomponente: gemäß Beispiel 2b)

c) Kupplung

193,6 Teile 33 %iger Natronlauge, 100 Teile Wasser und 160 Teile Eis werden
5 vorgelegt und mit Eisessig wird pH 7 bis 7,5 eingestellt. Die Diazoniumsalzlösung
wird zugegeben, mit Eis wird eine Temperatur von 7 bis 10°C eingestellt. In 30 min
wird die Suspension der Kupplungskomponente zulaufen gelassen, dann wird
innerhalb von 3 Stunden unter Rühren auf eine Temperatur von 98°C erhitzt.
Bei 80°C wird filtriert und der Presskuchen mit Wasser gewaschen. Es werden
10 472,2 Teile Presskuchen mit einem Feststoffgehalt von 12,7% erhalten.

d) Finish

157,5 Teile Presskuchen gemäß Beispiel 4c) werden in 52,5 Teilen Wasser und
190 Teilen N-Methylpyrrolidon angerührt. Bei 60°C wird mit 7,6 Teilen 33 %iger
15 Natronlauge pH 12,5 gestellt. Dabei schlägt der Farbton der Suspension von
grünstichig-gelb nach rotstichig-gelb um. Die Suspension wird 5 Stunden unter
Rückfluss gerührt, dann wird mit 31 %iger Salzsäure pH 2 gestellt. Der Farbton
schlägt um nach grünstichig-gelb. Es wird filtriert, mit 50 %igem wässrigen
N-Methylpyrrolidon, dann mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man
20 erhält 16,5 Teile Pigment, das im AM-Lack transparente Färbungen mit gelbem
Farbton liefert.

Beispiel 5

25 a) Diazoniumsalzlösung

41,4 Teile 6-Amino-7-methoxychinoxalin-2,3-dion werden in 500 Teilen Wasser
und 60 Volumenteilen 31 %iger Salzsäure verrührt. Bei 0 bis 5°C wird durch
Zugabe von 26 Volumenteilen 40 %iger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach 45 min
Rühren und anschließender Klärfiltration wird überschüssiges Nitrit mit
30 Amidosulfonsäure zerstört.

b) Lösung der Kupplungskomponente: gemäß Beispiel 1b)

c) Kupplung

193,6 Teile 33 %iger Natronlauge, 100 Teile Wasser und 160 Teile Eis werden vorgelegt und mit Eisessig wird pH 7 bis 7,5 eingestellt. Die Diazoniumsalzlösung wird zugegeben, mit Eis wird eine Temperatur von 7°C eingestellt. In 15 min wird die Lösung der Kupplungskomponente zulaufen gelassen, dann wird innerhalb von 2,5 Stunden unter Rühren auf eine Temperatur von 98°C erhitzt. Bei 80°C wird filtriert und der Presskuchen mit Wasser gewaschen. Es werden 641,7 Teile Presskuchen mit einem Feststoffgehalt von 11,2% erhalten.

d) Finish alkalisch

178,9 Teile Presskuchen gemäß Beispiel 5c) werden in 31,1 Teilen Wasser und 190 Teilen N-Methylpyrrolidon angerührt. Bei 60°C wird mit 7,3 Teilen 33 %iger Natronlauge pH 12,2 gestellt. Dabei wird der Farbton der Suspension ab ca. pH 9,0 dunkler und schlägt im Bereich von pH 11 von orange nach rotbraun um. Nach Zugabe von 40 Volumenteilen 50 %igem N-Methylpyrrolidon wird die Suspension 5 Stunden unter Rückfluss gerührt, dann wird mit 31 %iger Salzsäure pH 1,5 gestellt. Der Farbton schlägt um nach rotstichig-gelb. Es wird filtriert, mit 50 %igem wässrigen N-Methylpyrrolidon, dann mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 19,1 Teile Pigment, das im AM-Lack deckende Färbungen mit gelbem Farbton liefert.

e) Finish neutral

178,9 Teile Presskuchen gemäß Beispiel 5c) werden in 131,1 Teilen Wasser und 290 Teilen N-Methylpyrrolidon suspendiert und 5 Stunden bei 150°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, mit 50 %igem N-Methylpyrrolidon und dann mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 19,4 Teile Pigment, das im AM-Lack rotstichig-gelbe und transparenten Lackierungen liefert.

Vergleichsbeispiel 3

Der Chromophor aus Beispiel 5 wurde gemäß DE 24 51 097 Beispiel 1 hergestellt, indem als Base 6-Amino-7-methoxychinoxalin-2,3-dion und als Kupplungskomponente 2-Chlor-1,4-bis(acetoacetylamino)benzol eingesetzt wurden.

Vergleich Beispiel 5d) gegen Vergleichsbeispiel 3

Die Lackierungen im AM-Lack des Pigments gemäß Beispiel 5d) sind verglichen mit denen des Vergleichsbeispiels 3 bedeutend farbstärker und heller, wesentlich deckender, außerdem grüner und reiner. Die Viskosität beträgt 3,8 sec, der Glanz gezogen hat einen Wert von 69 und der Glanz gegossen hat einen Wert von 69. Im Falle des Vergleichsbeispiels 3 beträgt die Viskosität 4,3 sec, der Glanz gezogen hat einen Wert von lediglich 27 und der Glanz gegossen hat einen Wert von lediglich 15.

10 Vergleich Beispiel 5e) gegen Vergleichsbeispiel 3

Die Lackierungen im AM-Lack des Pigments gemäß Beispiel 5e) sind verglichen mit denen des Vergleichsbeispiels 3 bedeutend farbstärker, deutlich heller, etwas deckender, außerdem grüner. Der Glanz gezogen hat einen Wert von 51 und der Glanz gegossen hat einen Wert von 38. Im Falle des Vergleichsbeispiels 3 hat der Glanz gezogen einen Wert von lediglich 27 und der Glanz gegossen hat einen Wert von lediglich 15.

Beispiel 6

20 a) Diazoniumsalzlösung

103,5 Teile 6-Amino-7-methoxychinoxalin-2,3-dion werden in 1250 Teilen Wasser und 150 Volumenteilen 31 %iger Salzsäure verrührt. Bei 0 bis 5°C wird durch Zugabe von 100 Volumenteilen 5n Natriumnitritlösung diazotiert. Nach 90 min Rühren und anschließender Klärfiltration wird überschüssiges Nitrit mit Amidosulfonsäure zerstört.

b) Lösung der Kupplungskomponente

69 Teile 1,4-Bis(acetoacetyl-amino)benzol werden in 1000 Teilen Wasser durch Zugabe von 75 Volumenteilen 33 %iger Natronlauge gelöst. Nach Zugabe von 400 Teilen Eis wird durch Zugabe von 100 Volumenteilen 50 %iger Essigsäure gefällt.

c) Kupplung

484 Teile 33 %iger Natronlauge, 250 Teile Wasser und 400 Teile Eis werden vorgelegt und mit Eisessig wird pH 6,9 bis 7,0 eingestellt. Die Diazoniumsalzlösung und 50 Volumenteile einer 10 %igen wässrigen Lösung eines Fettalkoholpolyglykoethers, hergestellt aus einem gesättigten C₁₆-C₁₈-Alkohol durch Umsetzung mit 25 Äquivalenten Ethylenoxid, werden zugegeben. In 75 min wird die Suspension der Kupplungskomponente zulaufen gelassen, dann wird 3 Stunden bei 95 bis 98°C gerührt. Bei 80°C wird filtriert und der Presskuchen mit Wasser gewaschen. Es werden 1110 Teile Presskuchen mit einem Feststoffgehalt von 16,8 % erhalten.

d) Finish alkalisch, organisches Lösemittel

89,1 Teile Presskuchen gemäß Beispiel 6c) und 0,4 Teilen festem Natriumhydroxid werden in 333,3 Teilen N-Methylpyrrolidon angerührt. Dann wird auf 180°C erhitzt und dabei Wasser abdestilliert. Nach 5 Stunden Rühren bei 180°C wird auf 100°C abgekühlt und durch Zugabe von 31 %iger Salzsäure pH 1,5 eingestellt. Nach 15 min Rühren bei 100°C wird filtriert, mit 50 %igem N-Methylpyrrolidon und dann mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 11 Teile Pigment, das im AM-Lack rotstichig-gelbe und farbstarke Lackierungen liefert.

e) Finish alkalisch, Raumtemperatur, wässrig-organisches Lösemittel

100 Teile Presskuchen gemäß Beispiel 6c) werden in 220 Teilen Wasser, 340 Teilen N-Methylpyrrolidon und 13 Teilen festem Natriumhydroxid angerührt. Dabei schlägt die Farbe von orange nach braun und weiter nach gelb um. Die Suspension rührt bei Raumtemperatur ca. 70 Stunden. Mit 31 %iger Salzsäure wird pH 1,5 gestellt, dann wird filtriert, mit 50 %igem N-Methylpyrrolidon, dann mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 15,5 Teile Pigment, das im AM-Lack transparente und farbstarke Lackierungen mit reinem, orangen Farbton liefert.

f) Finish alkalisch, wässrig-organisches Lösemittel

120,1 Teile Presskuchen gemäß Beispiel 6c) werden in 175,6 Teilen Wasser angerührt. Mit 0,47 Teilen festem Natriumhydroxid wird pH 11 gestellt. Nach Zugabe von 275,7 Teilen iso-Butanol wird 10 Stunden bei 150°C unter Druck gerührt. Nach Abkühlen wird mit 31 %iger Salzsäure pH 1,5 eingestellt. Dann wird 1 Stunde unter Rückfluss gerührt und anschließend durch Durchleiten von Wasserdampf der Alkohol entfernt. Nach Filtration und Waschen mit Wasser wird bei 80°C getrocknet. Man erhält 18,2 Teile Pigment, das im AM-Lack gelbe und farbstarke Lackierungen.

g) Finish alkalisch, wässrig-organisches Lösemittel

100 Teile Presskuchen gemäß Beispiel 6c) werden in 191,4 Teilen Wasser und 274,8 Teilen N-Methylpyrrolidon angerührt. Mit 1,42 Teilen 33 %iger Natronlauge wird pH 11,1 eingestellt. Es wird 12 min bei 130°C unter Druck gerührt. Nach Abkühlen auf 50°C wird mit 31 %iger Salzsäure pH 1,5 eingestellt. Nach Filtration und Waschen mit Wasser wird bei 80°C getrocknet. Man erhält 16,5 Teile Pigment, das im AM-Lack rotstichig-gelbe und farbstarke Lackierungen liefert.

h) Finish alkalisch, wässrig-organisches Lösemittel

118,8 Teile Presskuchen gemäß Beispiel 6c) werden in 221 Teilen Wasser und 340 Teilen N-Methylpyrrolidon angerührt. Mit 0,56 Teilen festem Natriumhydroxid wird pH 10,8 eingestellt. Es wird 5 Stunden bei 170°C unter Druck gerührt. Nach Abkühlen auf 50°C wird mit 31 %iger Salzsäure pH 1,5 eingestellt. Nach Filtration und Waschen mit 50 %igem N-Methylpyrrolidon und Wasser wird bei 80°C getrocknet. Man erhält 16,6 Teile Pigment, das im AM-Lack gelbe und farbstarke Lackierungen liefert.

i) Finish alkalisch, wässrig-organisches Lösemittel

120,1 Teile Presskuchen gemäß Beispiel 6c) werden in 175,6 Teilen Wasser und 275,7 Teilen N-Methylpyrrolidon angerührt. Dann werden innerhalb von 12 Stunden insgesamt 2,8 Teile festes Natriumhydroxid portionsweise zugegeben und währenddessen unter Rückfluss gerührt. Dann wird mit 31 %iger Salzsäure pH 1,5 eingestellt, 15 min unter Rückfluss gerührt, nach Abkühlen filtriert, mit

50 %igem N-Methylpyrrolidon und mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 19,4 Teile Pigment, das im AM-Lack orange und farbstarke Lackierungen liefert.

- 5 k) Finish neutral, wässrig-organisches Lösemittel
118,8 Teile Presskuchen gemäß Beispiel 6c) werden in 221 Teilen Wasser und 340 Teilen N-Methylpyrrolidon angerührt. Ohne Zugabe von Alkali wird 5 Stunden bei 170°C unter Druck gerührt. Nach Abkühlen wird filtriert, mit 50 %igem N-Methylpyrrolidon und mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man
10 erhält 17 Teile Pigment, das im AM-Lack rotstichig-gelbe und farbstarke Lackierungen liefert.

Vergleichsbeispiel 4

- Der Chromophor aus Beispiel 6 wurde gemäß DE 24 51 097 Beispiel 1 hergestellt,
15 indem als Base 6-Amino-7-methoxychinoxalin-2,3-dion und als Kupplungskomponente 1,4-Bis(acetoacetylamino)benzol eingesetzt wurden.

Vergleich Vergleichsbeispiel 4 gegen Beispiel 6h)

- Die Lackierungen im AM-Lack des Pigments gemäß Vergleichsbeispiel 4 sind
20 verglichen mit denen des Beispiels 6h bedeutend farbschwächer und röter und wesentlich transparenter. Der Glanz gezogen hat lediglich einen Wert von 31 und der Glanz gegossen hat einen Wert von lediglich 22. Die Lackierungen des Beispiels 6h) sind deutlich glänzender: der Glanz gezogen hat einen Wert von 77 und der Glanz gegossen hat einen Wert von 76.

25

Vergleich Vergleichsbeispiel 4 gegen Beispiel 6i)

- Die Lackierungen im AM-Lack des Pigments gemäß Vergleichsbeispiel 4) sind
verglichen mit denen des Beispiels 6i) bedeutend farbschwächer, transparenter und gelber. Der Glanz gezogen hat einen Wert von lediglich 31 und der Glanz
30 gegossen hat einen Wert von lediglich 22. Die Lackierungen des Beispiels 6i) sind deutlich glänzender: der Glanz sowohl gezogen als auch gegossen hat einen Wert von 64.

Vergleich Vergleichsbeispiel 4 gegen Beispiel 6k)

Die Lackierungen im AM-Lack des Pigments gemäß Vergleichsbeispiel 4 sind verglichen mit denen des Beispiels 6k bedeutend farbschwächer und wesentlich röter und deutlich transparenter. Der Glanz gezogen hat lediglich einen Wert von 31 und der Glanz gegossen hat einen Wert von lediglich 22. Die Lackierungen des Beispiels 6k) sind deutlich glänzender: der Glanz gezogen hat einen Wert von 61 und der Glanz gegossen hat einen Wert von 52.

Vergleichsbeispiel 5

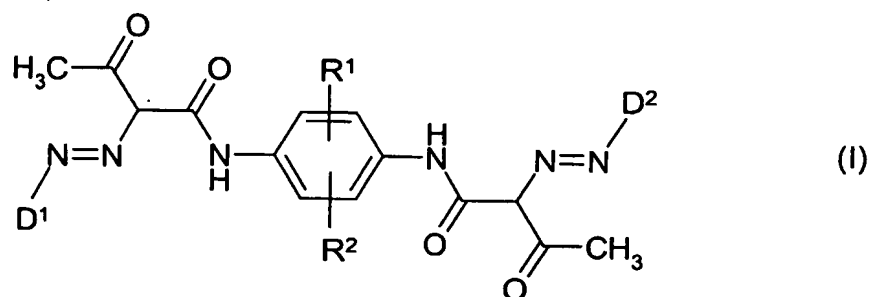
- 10 Der Chromophor aus Beispiel 2 wurde gemäß DE-A-42 29 207 Beispiel 29 hergestellt.

Vergleich Vergleichsbeispiel 5 gegen Beispiel 2d):

- 15 Die gemäß Beispiel 2d) und Vergleichsbeispiel 5 hergestellten Pigmente wurden in einen PVC-Kunststoff eingearbeitet. Die Färbungen des Beispiels 2d) sind farbstark und haben einen reinen, rotstichig-gelben Farbton. Das Pigment aus dem Vergleichsbeispiel 5 wird nicht dispergiert, es lassen sich lediglich schwarze Stippen erkennen. Das PVC wird nicht angefärbt. Das Pigment ist völlig ungeeignet für die Färbung von PVC.
- 20 Beide Pigmente wurden in einem AM-Lack verglichen. Das Pigment aus Vergleichsbeispiel 5 zeigt einen dunklen, trüben Vollton und ist bedeutend farbschwächer als das Pigment aus dem Beispiel 2d), welches einen reinen, hellen Vollton liefert.

Patentansprüche:

- 1) Verfahren zur Herstellung von Disazopigmenten der allgemeinen Formel (I)



oder einem Gemisch besagter Disazopigmente durch Azokupplung, worin
R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-
Alkoxy, C₁-C₅-Alkoxy-carbonyl, Nitro, Cyano, Halogen, Phenoxy oder
Trifluormethyl bedeuten;

D¹ und D² gleich oder verschieden sind und einen aromatischen Heterocyclus
aus der Gruppe Benzimidazol, Benzimidazolon, Benzimidazolthion,
Benzoxazol, Benzoxazolon, Benzothiazolon, Indazol, Phthalimid,
Naphthalimid, Benzotriazol, Chinolin, Benzodiazine, Phenmorpholin,
Phenmorpholinon, Benzo[c,d]indolon, Benzimidazo[1,2-a]pyrimidon,
Carbazol und Indol, wobei die besagten Heterocyclen unsubstituiert
oder durch 1, 2, 3 oder 4 gleiche oder verschiedene Reste aus der
Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Acetamido, Carbomethoxyamino, C₁-
C₄-Alkoxy, Nitro, Phenyl, Phenoxy oder Trifluormethyl substituiert
sind, wobei der Phenylrest durch Chlor, Methyl oder Methoxy
substituiert sein kann; und wobei der besagte Heterocyclus mit der
Azogruppe in Formel (I) direkt oder über eine Phenylengruppe
verbunden ist;

dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Azokupplung anfallende
Kupplungsprodukt einem Finish in organischem Lösemittel bei alkalischem pH
oder in wässrig-organischem Lösemittel bei neutralem oder alkalischem pH
unterworfen wird.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Trifluormethyl bedeuten.

5

3) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der aromatische Heterocyclus ein Benzimidazon, Phthalimid, Naphthalimid, Chinazolin, Chinazolinon, Chinazolindion, Phthalazin, Phthalazinon, Phthalazindion, Chinoxalin, Chinoxalinon oder Chinoxalindion ist.

10

4) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Heterocyclusen D¹ und D² unsubstituiert oder substituiert durch 1, 2 oder 3 gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Phenyl oder Trifluormethyl sind.

15

5) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Kupplungsprodukt in Form eines Presskuchens, als Granulat oder als Pulver eingesetzt wird.

20

6) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Finish des Kupplungsprodukts in einer Suspension durchgeführt wird, die 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 17,5 Gew.-%, des Kupplungsprodukts, bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension, enthält.

25

7) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösemittel für den Finish ein Alkohol mit 1 bis 20 C-Atomen, ein Glykol, Glycerin, ein Polyglykol, ein Ether, ein Glykolether, ein Keton, ein aliphatisches Säureamid, ein Harnstoffderivat, ein cyclisches Carbonsäureamid, ein Ester einer aliphatischen oder aromatischen Carbonsäure, ein Nitril, ein aliphatischer, aromatischer oder araliphatischer Kohlenwasserstoff, ein durch Alkyl, Alkoxy, Nitro, Hydroxy, Carboxy und/oder Halogen substituiertes Benzol, ein aromatischer Heterocyclus, Hexamethylphosphorsäuretriamid, 1,3-

30

Dimethyl-2-imidazolidinon; ein Sulfon, ein Sulfoxid; oder eine Mischung dieser Lösemittel ist.

- 5 8) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösemittel für den Finish ein C₁-C₆-Alkohol, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol, Isobutanol, tert.-Butanol oder tert.-Amylalkohol, oder Butylglykol, Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder Dimethylsulfoxid, oder eine Mischung davon ist.
- 10 9) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das wässrig-organische Lösemittel 2,5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 90 Gew.-%, organisches Lösemittel enthält.
- 15 10) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass im Falle eines Finishs bei alkalischem pH der pH-Wert mindestens 9, bevorzugt größer als 9,5, ist.
- 20 11) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Finish bei einer Temperatur zwischen 0 und 250°C, bevorzugt zwischen 15 und 200°C, durchgeführt wird.
- 25 12) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Finish für eine Zeit von 5 Minuten bis 96 Stunden durchgeführt wird.
- 13) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass im Anschluss an einen Finish bei alkalischem pH eine Säure zugegeben wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/05520

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09B33/153

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 24 51 097 A (CIBA GEIGY AG) 7 May 1975 (1975-05-07) cited in the application Formel (I); Seite 10, 2. Absatz; Beispiele ---	1-13
X	DE 42 25 295 A (HOECHST AG) 3 February 1994 (1994-02-03) cited in the application Formeln (I)-(II); Seite 5, Zeile 28-37; Beispiele ---	1-13
X	DE 23 29 781 A (HOECHST AG) 23 January 1975 (1975-01-23) cited in the application Formel (1); Seite 4, 4. Absatz; Beispiele ---	1-13
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 September 2003

Date of mailing of the international search report

08/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kirsch, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05520

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>FR 2 237 937 A (HOECHST AG) 14 February 1975 (1975-02-14) Anspruch 1; Seite 3, Zeile 8-16; Beispiel 2</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter Application No

PCT/EP 03/05520

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2451097	A	07-05-1975	CH 599299 A5	31-05-1978
			CA 1040626 A1	17-10-1978
			DE 2451097 A1	07-05-1975
			FR 2249130 A1	23-05-1975
			GB 1457194 A	01-12-1976
			IT 1025292 B	10-08-1978
			JP 50075217 A	20-06-1975
			US 3956266 A	11-05-1976
DE 4225295	A	03-02-1994	DE 4225295 A1	03-02-1994
			CA 2101681 A1	01-02-1994
			DE 59309234 D1	04-02-1999
			DK 581245 T3	23-08-1999
			EP 0581245 A1	02-02-1994
			ES 2126617 T3	01-04-1999
			JP 6166825 A	14-06-1994
			KR 263792 B1	01-09-2000
			US 5428136 A	27-06-1995
DE 2329781	A	23-01-1975	DE 2329781 A1	23-01-1975
			CH 612987 A5	31-08-1979
			FR 2233373 A1	10-01-1975
			GB 1472137 A	04-05-1977
			IT 1014921 B	30-04-1977
			JP 50138019 A	04-11-1975
FR 2237937	A	14-02-1975	DE 2336915 A1	13-03-1975
			AU 7136974 A	22-01-1976
			BE 817948 A1	22-01-1975
			DK 392674 A	03-03-1975
			FR 2237937 A1	14-02-1975
			JP 50070425 A	11-06-1975
			NL 7409557 A	22-01-1975

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05520

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09B33/153

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 24 51 097 A (CIBA GEIGY AG) 7. Mai 1975 (1975-05-07) in der Anmeldung erwähnt Formel (I); Seite 10, 2. Absatz; Beispiele	1-13
X	DE 42 25 295 A (HOECHST AG) 3. Februar 1994 (1994-02-03) in der Anmeldung erwähnt Formeln (I)-(II); Seite 5, Zeile 28-37; Beispiele	1-13
X	DE 23 29 781 A (HOECHST AG) 23. Januar 1975 (1975-01-23) in der Anmeldung erwähnt Formel (1); Seite 4, 4. Absatz; Beispiele	1-13
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. September 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/10/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kirsch, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05520

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>FR 2 237 937 A (HOECHST AG) 14. Februar 1975 (1975-02-14) Anspruch 1; Seite 3, Zeile 8-16; Beispiel 2</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-13

INTERNATIONAL RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05520

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 2451097	A	07-05-1975	CH	599299 A5	31-05-1978
			CA	1040626 A1	17-10-1978
			DE	2451097 A1	07-05-1975
			FR	2249130 A1	23-05-1975
			GB	1457194 A	01-12-1976
			IT	1025292 B	10-08-1978
			JP	50075217 A	20-06-1975
			US	3956266 A	11-05-1976
DE 4225295	A	03-02-1994	DE	4225295 A1	03-02-1994
			CA	2101681 A1	01-02-1994
			DE	59309234 D1	04-02-1999
			DK	581245 T3	23-08-1999
			EP	0581245 A1	02-02-1994
			ES	2126617 T3	01-04-1999
			JP	6166825 A	14-06-1994
			KR	263792 B1	01-09-2000
DE 2329781	A	23-01-1975	US	5428136 A	27-06-1995
			DE	2329781 A1	23-01-1975
			CH	612987 A5	31-08-1979
			FR	2233373 A1	10-01-1975
			GB	1472137 A	04-05-1977
			IT	1014921 B	30-04-1977
			JP	50138019 A	04-11-1975
FR 2237937	A	14-02-1975	DE	2336915 A1	13-03-1975
			AU	7136974 A	22-01-1976
			BE	817948 A1	22-01-1975
			DK	392674 A	03-03-1975
			FR	2237937 A1	14-02-1975
			JP	50070425 A	11-06-1975
			NL	7409557 A	22-01-1975

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☒ OTHER: hole-punched over texts

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.